Über das Quercitrin.

Von H. Hlasiwetz.

(Vorgelegt in der Sitzung v. 19. Mai 1859.)

Dieser Körper ist vor nicht zu langer Zeit von Rigaud einer Untersuchung unterzogen worden, die festgestellt hat, dass derselbe in die Classe der Glukoside gehört[1]). Er spaltete ihn in Zucker und einen indifferenten Körper, den er Quercetin nannte.

Wenn ich in diesen Zeilen nochmals die Beachtung der Chemiker auf diese beiden Körper lenke, so geschieht es, um zu zeigen, dass auch der letztere noch einer Zerlegung fähig ist, die für die Constitution desselben neue Gesichtspunkte gewährt. Es dürfte dadurch ein Interesse für diese Verbindungen gehoben werden, welches ihnen zuzuwenden schon durch ihre Verbreitung in einer grösseren Anzahl Pflanzen ganz verschiedener Familien gerechtfertigt sein konnte.

Quercitrin enthalten: *Quercus tinct.* (Chevreul), *Ruta grav.* (Weiss und Kümmel), *Sophora japonica* (Stein), *Capparis spin.* (Rochleder und Hlasiwetz), und ich vermuthe mit Grund, auch *Rhamnus tinct.*, *Reseda luteola* und *Thuja occid.* Zuletzt entdeckte es Prof. Rochleder in Blättern und Blüthen von *Aesculus hippocastanum.*

Rochleder hatte die Absicht, um der Vervollständigung einer physiologisch-chemischen Studie der letzteren Pflanze willen, eine nochmalige Untersuchung des Quercitrins vorzunehmen. Die grosse Ausdehnung seiner Aufgabe aber bestimmte ihn, auf meinen Antrag, diesen Theil zu bearbeiten, einzugehen, und er überliess mir eine hiezu hinreichende Menge des nach einem von ihm befolgten sehr einfachen Verfahren[2]) gewonnenen Materials, — eine freundschaft-

[1]) Annal. d. Ch. 90. 283.

[2]) Sitzungsberichte der k. Akademie in Wien, Bd. 33, S. 565.

liche Gefälligkeit, für die ich mich ihm zum grössten Danke verpflichtet fühle.

Bei meiner weiteren Untersuchung hat sich Herr L. Pfaundler mehrfach betheiligt und die mit * bezeichneten Analysen sind von ihm ausgeführt.

Ich begann mit Versuchen, das Quercetin zu zersetzen, und habe ausser anderen vornehmlich die nachfolgende Methode befolgt, die aber, wie ich gleich bemerken will, nur insofern von Bedeutung ist, als es nach ihr überhaupt gelingt, eine Spaltung und Isolirung der Producte herbeizuführen, die sich jedoch aus Gründen, die sich im Verlaufe dieses Berichtes ergeben werden, nicht auch durch eine angemessene Ausbeute empfiehlt.

I.

In die heisse, sehr concentrirte Lösung von drei Theilen Kalihydrat, die sich in einer Silberschale befindet, wird ein Theil Quercetin eingetragen, kochend eingedampft und zuletzt die Masse so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe, auf einem Uhrglas in Wasser gelöst, ihre gelbe Farbe an den Rändern und dünnen Schichten schnell in eine dunkelrothe verwandelt und von Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird. Vom Feuer genommen, wird sofort Wasser zugethan und die augenblicklich roth werdende Lösung mit Salzsäure neutralisirt.

Nach dem Erkalten und einigem Stehen hat sich die Flüssigkeit meistens mit veränderlichen Mengen einer flockigen Ausscheidung erfüllt, von der man abfiltrirt (*A*).

Das Filtrat wird zur Trockene verdampft, der Salzrückstand mit Alkohol ausgezogen, von der braunen Tinctur der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen.

In dieser Lösung hat man nun zwei Substanzen, die durch Bleizucker getrennt werden können. Während die eine (*B*) davon nicht gefällt wird, geht die andere (*C*) in den entstehenden bräunlich gefärbten reichlichen Niederschlag ein.

II.

B. Aus der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die wieder filtrirte

Lösung schnell eingedampft. In dem stark concentrirten Rest bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die noch sehr gefärbt sind.

Nach Entfernung der Mutterlaugen löst man wieder und entfärbt mit Thierkohle. Die gereinigte Lösung liefert den Körper in Krystallen, die ich keine Mühe hatte wieder zu erkennen, nachdem ich sie nicht lange zuvor erst entdeckt und ausführlicher untersucht hatte. Sie sind: Phloroglucin, dieselbe dem Orcin so ähnliche Zuckerart, die ich als Zersetzungsproduct des Phloretins gefunden habe [1]). Die Übereinstimmung der Eigenschaften und des Verhaltens des Phloroglucins mit denen des Körpers aus Quercetin war vollständig.

Jeden Zweifel über die Identität beheben die Elementaranalyse:

I. 0·234 Grm. bei 110° getr. Substanz gaben 0·4885 Kohlensäure und 0·105 Grm. Wasser,
II. 0·3025 „ lufttrockener Substanz verloren bei 100°C. 0·068 Grm. Wasser,
III. 0·2820 „ „ „ „ „ „ 0·0632 „ „

Wasserfreies Phloroglucin

$C_{12} H_6 O_6$	gefunden
C — 57·13	56·93
H — 4·76	4·98

Wasserhaltiges Phloroglucin

$C_{12} H_6 O_6 + 4 H O$	gefunden	
	II.	III.
$C_{12} H_6 O_6$ — 77·78	—	—
4 H O — 22·22	22·47	— 22·41

III.

C. Der Bleiniederschlag wird mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei mit heissem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten, stark gefärbten Flüssigkeiten werden in einer Retorte, durch die ein Strom Wasserstoff streicht, bis auf ein kleines Volum eingekocht und unter einer Glocke zum Krystallisiren hingestellt.

Die nach mehreren Tagen erhaltenen braunen Krystalle werden kochend gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und heiss filtrirt. Die Flüssigkeit erfüllt sich bald mit schönen feinen, seidenglänzenden Nadeln.

---

[1]) Berichte der k. Akademie in Wien, Bd. XVII, S. 382.

Dieses zweite Spaltungsproduct des Quercetins ist eine, wenngleich sehr schwache Säure, ihrem chemischen Verhalten (auch dem Äussern) nach, der Gallussäure nicht unähnlich. Ich will sie Quercetinsäure nennen.

In kaltem Wasser wenig löslich, vollkommen in heissem, und daraus schnell krystallisirend. Leicht löslich in Alkohol und auch in Äther. Die wässerige Lösung, die sich beim Stehen an der Luft nach und nach gelb färbt, reagirt äusserst schwach sauer und schmeckt etwas adstringirend.

Die Krystalle der Quercetinsäure verwittern in der Wärme. In einer Röhre erhitzt, sublimirt ein Theil. Silbersolution wird von Quercetinsäurelösung reducirt. Eisenchlorid färbt sie intensiv blauschwarz wie Gallussäure. Eine andere Farbenreaction aber zeichnet den Körper aus, die von ähnlicher Schönheit und Empfindlichkeit nicht häufig vorkommt. Sie ist bedingt durch die Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf eine alkalisch gemachte Lösung.

Bringt man zu einer Lösung, die äusserst verdünnt sein kann, einen Tropfen einer alkalischen Lauge, so färbt sie sich gelb; bringt man sie dann an die Luft, so wird sie allmählich prächtig karminroth. Löst man Quercetinsäure in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung, so wird die Lösung rothbraun.

Wasser fällt dann rothe Flocken, welche gleichfalls die Eigenschaft haben, sich in verdünnten Alkalien oder Ammoniak mit schönster Purpurfarbe zu lösen. Die nachstehenden Analysen der Quercetinsäure beziehen sich auf Substanzen verschiedener Bereitung. Sie sind theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

Der Körper entlässt sein Krystallwasser vollständig bei anhaltendem Trocknen zwischen 120—130°.

I. 0·2482 Grm. getr. Subst. gaben 0·540 Grm. Kohlensäure u. 0·080 Wasser.
II. 0·2389 „ „ „ „ 0·521 „ „ „ 0·0814 „
*III. 0·2421 „ „ „ „ 0·529 „ „ „ 0·0845 „
IV. 0·2056 „ „ „ „ 0·445 „ „ „ 0·068 „
V. 0·2942 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0460 Wasser
*VI. 0·2826 „ „ „ 0·0434 „
VII. 0·2872 „ „ „ 0·0451 „
VIII. 0·2428 „ „ „ 0·0372 „

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die wasserfreie Substanz

		berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{34}	204	59·30	59·29	59·42	59·59	59·02
H_{12}	12	3·48	3·58	3·78	3·87	3·67
O_{16}	128	37·22	—	—	—	—
	344	100·00				

Für die krystallisirte Substanz

		berechnet		V.	VI.	VII.	VIII.
$C_{34}\ H_{12}\ O_{16}$	344	—		—	—	—	—
7 HO	63	15·47		15·60	15·35	15·70	15·32

Die Menge dieser kostbaren Substanz, die ich erhalten hatte, war nicht gross genug, um mit Erfolg die Darstellung von Salzen zu versuchen, die überdies bei der wenig ausgesprochenen Säurenatur des Körpers eine gewisse Unbeständigkeit voraussehen liessen, die sie als Stützen einer Formel vielleicht wenig empfohlen haben würden.

Aus demselben Grunde kann ich über seine Zersetzungsproducte vor der Hand Ausführliches nicht mittheilen.

Ich will hoffen, dass der Körper noch einmal unter Verhältnissen gefunden werden wird, die die Erlangung grösserer Mengen für ein umfassendes Studium gestatten.

Inzwischen halte ich bei der Sorgfalt, die auf die mitgetheilten Resultate verwendet wurde, doch die angegebene Formel für richtig und man mag sich leicht überzeugen, dass keine andere mit den analytischen Ergebnissen besser in Einklang zu bringen ist.

Diese Formel unterscheidet sich von der Formel des Äsculetins = $C_{36}\ H_{12}\ O_{16}$, eines Körpers, der der Quercetinsäure an Charakter sehr verwandt ist, um $— C_2$: das ist in den Beziehungen einer andern Reihe ausgedrückt, ein Verhältniss wie zwischen Akrylsäure und Essigsäure.

Am nächsten scheint mir die Quercetinsäure der Ellagsäure zu stehen, wofür ausser einer gewissen Ähnlichkeit der Erscheinung und der Reactionen auch vornehmlich die Formel spräche:

$C_{34}\ H_{12}\ O_{16}$	Quercetinsäure,
$C_{28}\ H_6\ O_{16}$	Ellagsäure,
Diff. $C_6\ H_6$	

Es ist leicht einzusehen, dass bei dem grossen Einfluss, den Alkalien und Luft auf die Quercetinsäure ausüben (ein Verhältniss,

worin sie der Pyrogallussäure kaum nachsteht), die Methode, das Quercetin mit Kali zu zerlegen, eine bedeutende Menge derselben gefährden muss.

In der That ist die Ausbeute der angewandten Quercetinmenge nicht entsprechend, und ein grosser Theil findet sich zersetzt in den braunen dicken Mutterlangen.

Gleichwohl ist mir ein besseres Verfahren nicht bekannt geworden.

Die hohe Temperatur, die man der Kalimasse geben muss, verbietet eine Operation in Glasgefässen, wo sich wenigstens die Luft abhalten oder verdrängen liesse (obwohl, weil man darauf angewiesen ist, Proben zu ziehen auch darin ein Übelstand begründet wäre).

Durch schwächere Alkalien (Baryt) konnte ich eine Spaltung nicht erzielen, und als Quercetin mit verdünnter Kalilauge, in einer Röhre befindlich, der Temperatur von 160° und dem entsprechenden Drucke (in einem Frankland'schen Apparate) ausgesetzt wurde, war der Spaltung desselben eine tiefer gehende Zersetzung der Producte gefolgt.

IV.

In I. ist einer Substanz (*A*) Erwähnung gethan, welche sich ausscheidet, wenn die in Wasser gelöste und mit Salzsäure neutralisirte Kalischmelze einige Zeit steht.

Diese Masse, zunächst flockig und grünlichgelb, abfiltrirt und ausgewaschen, löste sich in viel siedendem Wasser theilweise.

Der ungelöste Antheil ist Quercetin, welches der Zersetzung durch Kali entgangen war. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit aber bildete sich mehrmals eine Krystallisation eines anderen Körpers, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus glänzenden Schüppchen bestand, locker, voluminös, mit einem Stich in's Grünliche. Kaltes Wasser löste nur Spuren, siedendes vollständig.

Die alkoholische Lösung wurde von Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün gefärbt, Silbersolution reducirt. Der bemerkenswertheste Unterschied in den Reactionen von denen des Quercetins war, dass seine Lösung, mit einem Alkali versetzt, an der Luft schön grün wurde.

(Eine Qercetinlösung bräunt sich in diesem Falle.)

Ich konnte es nicht in meine Gewalt bekommen, den Körper immer in gleicher Menge, ja ihn überhaupt sicher entstehen zu

machen. Ich erhielt ihn einige Male gar nicht oder in ganz kleiner Menge. Sicher ist, dass der Körper noch mit dem Quercetin grosse Ähnlichkeit hat und wenigstens aus denselben Bestandtheilen gebildet ist. Wenn man ihn neuerdings mit Kali in der Hitze behandelt, so zeigt er fast dieselben Erscheinungen wie das Quercetin und man erhält wieder etwas Phloroglucin und Quercetinsäure. Einer völligen Zerlegung scheint er jedoch mehr Widerstand entgegenzusetzen als das Quercetin.

Gegen Kohle verhält er sich wie ein Farbstoff. In Lösung wird er von derselben zurückgehalten.

Die Analyse ergab (bei 100° anhaltend getrocknet):

* 0·1482 Gr. Substanz gaben 0·3392 Gr. Kohlensäure und 0·0573 Gr. Wasser,
* 0·2140 „ „ „ 0·4883 „ „ „ 0·0781 „ „

	in 100 Theilen	
C	62·42	62·23
H	4·29	4·05

Auf seine muthmassliche Constitution will ich im Folgenden zurückkommen.

V.

Phloroglucin und Quercetinsäure als Spaltungsproducte des Quercetins erkannt, handelt es sich zunächst darum, mit den Formeln dieser beiden die des Quercetins in Einklang zu bringen.

Rigaud[1]) berechnet aus seinen Analysen in Übereinstimmung mit dem Zuckergehalte des Quercitrins für das Quercetin $C_{24}\ H_9\ O_{11}$. Wurtz[2]) hebt hervor, dass auch die Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$ sich den Analysen Rigaud's anpassen lasse.

Gerhardt[3]), der Phloridzin und Quercitrin homologisirt, nimmt für Quercetin $C_{24}\ H_8\ O_{10}$ an.

Ich glaube, das Quercetin ist $C_{46}\ H_{16}\ O_{20}$ und liefert unter Wasseraufnahme die gefundenen Zersetzungsproducte.

$$\underbrace{C_{46}\ H_{16}\ O_{20}}_{\text{Quercetin}} + 2\ HO = \underbrace{C_{12}\ H_6\ O_6}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{34}\ H_{12}\ O_{16}}_{\text{Quercetinsäure}}$$

Die von Rigaud veröffentlichten Analysen des Quercetins entsprechen aber nicht sowohl der Formel $C_{46}\ H_{16}\ O_{20}$ als vielmehr $C_{46}\ H_{16}\ O_{20} + HO$.

---

[1]) Annal. d. Ch. 93, 283.

[2]) Annales de Chimie et Physique XLII, 346.

[3]) Lehrbuch 4, 355.

$C_{46}H_{17}O_{21}$	Rigaud			
C 59·87	59·15	59·05	59·26	59·48
H 3·66	4·05	4·35	4·27	3·84

Es scheint, dass, obwohl Rigaud die Temperatur nicht angibt, bei welcher sein Präparat getrocknet war, sich seine Analysen auf bei 100° getrocknetes beziehen.

Ich habe mich überzeugt, dass diese Temperatur nicht im Stande ist, alles Wasser zu entfernen; dass es aber auch ungemein schwer ist eine vollständige Entwässerung herbeizuführen, dass sogar wahrscheinlich die letzten Wassermengen erst bei Temperaturen entweichen, die nahe an der Zersetzungsgrenze der Substanz liegen.

Die folgenden Analysen scheinen mir dafür zu sprechen:

a) (Durch mehrere Tage bei 100° zuletzt durch 6 Stunden bei 120° getrocknet.)

* I. 0·281 Gran Substanz gaben 0·6165 Kohlensäure und 0·0941 Wasser,
II. 0·3048 „ „ „ 0·667 „ „ 0·1034 „

$C_{46}H_{17}O_{21}$		
C 59·87	59·82	59·65
H 3·66	3·71	3·76

b) (Bei 200° getrocknet.)

I. 0·2521 Gran Substanz gaben 0·558 Kohlensäure und 0·0835 Wasser,
* II. 0·2951 „ „ „ 0·6508 „ „ 0·0944 „
*III. 0·2977 „ „ „ 0·6571 „ „ 0·0955 „
*IV. 0·299 „ „ „ 0·6638 „ „ 0·100 „

$2(C_{46}H_{16}O_{20} + aq.)$	I.	II.	III.	IV.
C 60·46	60·36	60·15	60·20	60·54
H 3·61	3·68	3·55	3·56	3·71

Die Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$ würde verlangen C 61·06 H 3·54.

Zwischen 200—220° ist eine Gewichtsabnahme der trocknenden Substanz kaum mehr wahrzunehmen; darüber hinaus erhitzt ist man vor Zersetzung nicht mehr sicher und die Substanz wird missfarbig.

Erhält man das Quercetin andauernd zwischen 230—250°, so findet man, dass es sich in eine verfilzte Masse grösserer glänzender gelber Nadeln verwandelt hat, durchsetzt mit zersetzter missfarbiger, pulveriger Substanz, von der es leider nicht getrennt werden konnte. Diese Nadeln sind sublimirtes Quercetin. Auch zwischen Uhrgläsern kann man dieses Product erzielen. Leider aber erfährt durch die hohe Temperatur der grössere Theil eine tiefere Zersetzung, es bildet sich viel kohlige Masse, und ohne bedeutende

Opfer an Material ist es nicht möglich, zur Untersuchung hinreichende Mengen zu erhalten, was ich um so mehr bedauern muss, als höchst wahrscheinlich dieses Product ganz wasserfrei, der vermutheten Zusammensetzung entsprechen würde.

Je nach seinem Wassergehalt zeigt das Quercetin auch eine verschiedene Färbung. Erhitzt man dasselbe in alkoholischer, mit etwas Salzsäure angesäuerter Lösung und verdampft dann den Alkohol in einem Destillirgefäss, so fällt es aus der concentrirten Lösung in satt orangegelben Krystallen heraus. Diese Farbe behält es bei, wenn man das Product neuerdings aus Alkohol umkrystallisirt. Giesst man solch alkoholische Lösung in Wasser, so fällt es mit fast strohgelber Farbe heraus. Trocknet man das orangegelbe Präparat bei 200°, so wird es lichtgelb mit einem grünlichen Stich.

Das orangegelbe, lufttrocken analysirt, gab:

0·2803 Gr. Substanz gaben 0·5995 Gr. Kohlensäure und 0·0935 Gr. Wasser.

Für $C_{46} H_{16} O_{20} + 2$ aq. hat man:

	Rechnung	Versuch
C	58·7	58·3
H	3·8	3·7

Wenn die Quercetinsäure mit der Ellagsäure als homolog, und nach Analogie dieser als zweibasisch betrachtet werden dürfte, man sie also schriebe $\left.\begin{matrix} C_{34} H_{10} O_{12} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, wenn ferner Phloroglucin $= \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ wäre, so ergäbe sich für das Quercetin die nähere Formel $\left.\begin{matrix} C_{34} H_{10} O_{12} \\ H.C_{12} H_5 O_4 \end{matrix}\right\} O_4$, und es würde demnach nach Art der sauren Äther constituirt sein. Der Körper *A*, dessen ich in IV gedachte, könnte dann als die entsprechende neutrale Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{34} H_{10} O_2 \\ 2(C_{12} H_5 O_4) \end{matrix}\right\} O_4 = C_{58} H_{20} O_{24}$ angesehen werden.

	$C_{58} H_{20} O_{24}$	Gefunden	
C	62·14	62·42	62·23
H	3·57	4·29	4·05

Die Bildungsweise dieses Körpers widerspräche dieser Auffassung nicht; die eben in Freiheit gesetzte Säure und das Phloroglucin würden sich (im Status nascens gewissermassen) wieder theilweise mit einander vereinigen. Für diese Ansicht lässt sich nur anführen, dass dieser Körper durch einige Reactionen sich als

bestimmt verschieden von Quercetin charakterisirt, doch wie dieses in Phloroglucin und Quercetinsäure zerlegbar ist, dass endlich seine Zusammensetzung ziemlich der angenommenen Formel entspräche.

(Vergleicht man die Eigenschaften des von Chevreul entdeckten und zuletzt von Dr. Moldenhauer (Annal. d. Ch. 100, 180) untersuchten *Luteolins* aus *Reseda luteola* mit denen des Quercetins, so wird man finden, dass dieselben fast durchgängig übereinstimmen; die Angaben hierüber sind wenigstens nahezu gleichlautend.

Allein Moldenhauer fand im Luteolin um 3 Procent Kohlenstoff mehr als Rigaud im Quercetin, und fast um 2 Procent mehr, als die von mir vorgeschlagene Formel verlangt, während der Wasserstoffgehalt ihr entspräche. Etwas mehr nähern sich dagegen die Zahlen Moldenhauer's denen, die für den eben besprochenen Körper gefunden sind, der doch dem Quercetin noch in sehr vielen Beziehungen gleicht.

	Moldenhauer				
C	62·50	63·00	62·77	62·72	62·89
H	3·70	4·08	3·91	3·77	3·72

Ziemlich sicher könnte man ferner behaupten, dass Rhamnin und Rhamnetin (aus *Rhamnus tinct.*) dasselbe ist wie Quercitrin und Quercetin. Die Originalabhandlung Gellatly's, der zuletzt die Versuche Kane's über diesen Gegenstand wieder aufgenommen hat, steht mir nicht zu Gebote [1]). Dem Auszuge derselben im chemischen Centralblatt 1858, S. 477 entnehme ich zum Vergleiche nur die Zahlen:

	Rhamnin	Quercitrin [2])	
	Gellatly	Bolley	Hlasiwetz
C	52·10	52·48	52·50
H	5·78	4·95	5·04

	Rhamnetin	Quercetin
	Gellatly	Rigaud, Mittel dreier Versuche
C	59·41	59·23
H	4·38	4·13

Thujin und Thujetin aus *Thuja occ.* von Kavalier untersucht (Sitzungsber. d. k. Akad. in Wien, Bd. XXIX), stehen ohne Zweifel dem Quercitrin und Quercetin auch sehr nahe.

---

[1]) Edinburgh new. phil. Journ. vol. VII, pag. 252.

[2]) Vergl. weiter unten.

Man findet ausser in der grünen Färbung, die das Thujetin mit Alkalien liefert, kaum einen wesentlichen Unterschied in den Verhältnissen dieser Körper.

Ihre Zusammensetzung ist von grosser Übereinstimmung.

	Thujin					Quercitrin	
	Kavalier					Bolley	Hlasiwetz
C	52·79	52·82	52·63	52·85	52·88	52·48	52·50
H	4·94	5·06	5·01	5·15	5·06	4·95	5·04

	Thujetin			Quercetin
	Kavalier			Rigaud im Mittel
C	59·13	59·20	59·48	59·23
H	4·02	4·03	4·22	4·13

Es würden jetzt einige einfache Versuche hinreichen, zu beweisen, ob, wie ich vermuthe, in diesen drei Fällen Identitäten vorliegen, oder welcher Art überhaupt die gewiss sehr nahen Beziehungen zwischen diesen Körpern sind.)

VI.

Für die Formel des Quercitrins sind nun die nöthigen Daten gleichfalls gegeben. Diese Formel muss die Elemente des Zuckers, des Phloroglucins und der Quercetinsäure in sich vereinigen. Es wird maassgebend sein, dass die Menge des Zuckers, die sich quantitativ bestimmen lässt, wie Rigaud schon gethan, mit dieser Formel übereinstimme. Diesen letzten Punkt im Auge behalten, ergäbe sich für die wasserfreie Substanz

$$C_{70}\,H_{36}\,O_{40} = \left.\begin{array}{l} 2\,(C_{12}\,H_{12}\,O_{12}) \\ C_{12}\,H_6\,O_6 \\ C_{34}\,H_{12}\,O_{16} \end{array}\right\} - 6\,HO$$

Diese Formel verlangt 46·3 Procent Zucker ($C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$).

Rigaud fand 44·95 und 44·99 Procent.

Diese Werthe sind allerdings nur annähernd, allein man weiss, dass man in solchen Fällen eine scharfe Übereinstimmung schwer erzielt. Die Differenz zwischen Berechnet und Gefunden beträgt 1·4 Procent, und in dieser Fehlergrenze bewegen sich auch die Versuche Rigaud's unter einander.

(Er fand zwischen 43·57 und 44·99 Procent.)

Ich will nun zu zeigen versuchen, in welcher Weise sich die in ziemlicher Anzahl und von verschiedenen Chemikern vorliegenden Quercitrin-Analysen der vorgeschlagenen Formel $C_{70}\,H_{36}\,O_{40}$

anpassen lassen und daran die Resultate der Versuche reihen, die zuletzt mit diesem Körper vorgenommen wurden.

a) Wasserhaltige Substanzen.

VII ist mit neuer Substanz, unter der Luftpumpe getrocknet, ausgeführt.

VII 0·2666 Gr. gaben 0·496 Gr. Kohlensäure und 0·123 Gr. Wasser.

	Bornträger[1])		Stein[2])			Rochleder u. Hlasiwetz[3])	
$C_{70} H_{36} O_{40} + 6$ aq.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C 50·60	50·34	50·27	50·66	50·94	50·92	50·15	50·74
H 5·06	5·55	5·54	5·59	5·59	5·52	5·70	5·12

Bolley's Analysen[4]) müssen sich nothwendig auf eine Substanz mit kleinerem Wassergehalt beziehen. In der That lassen sie sich mit der Formel $C_{70} H_{36} O_{40} + 2$ aq. vereinigen. Dieselben Zahlen fand ich für ein Präparat, welches mehrere Tage lang bei 100° getrocknet war. I. 0·295 Gr. Substanz gaben 0·568 Gr. Kohlensäure und 0·134 Gr. Wasser.

	Bolley.	
$C_{70} H_{36} O_{40} + 2$ aq.	Mittel aus 5 Analysen	I.
C 52·89	52·48	52·50
H 4·79	4·95	5·04

b) Wasserfreie Substanz.

Der Formel $C_{70} H_{36} O_{40}$ nahezu entsprechende Zahlen liegen von Rigaud und Stein vor. Die Analyse IV ist mit Quercitrin ausgeführt, welches nahezu bis zum Schmelzpunkte erhitzt war, nachdem es zuvor lange Zeit bei 100° erhalten worden.

IV. *0·301 Gr. Substanz gaben 0·5965 Gr. Kohlensäure und 0·1396 Gr. Wasser.

Bei I und II ist die Temperatur des Trocknens nicht angegeben.

III war aus Essigsäure krystallisirt.

	Rigaud		Stein	
$C_{70} H_{36} O_{40}$	I.	II.	III.	IV.
C 54·12	53·47	53·66	53·69	54·05
H 4·64	4·91	5·22	4·90	5·15

---

[1]) Annal. d. Ch. LIII, 385.

[2]) Programm d. polyt. Schule in Dresden 1853. Chem. Centralblatt 1853. 193.

[3]) Berichte der k. Akademie in Wien, 1852. Jänner.

[4]) Annal. d. Ch. XXXVII, 101.

VII.

Bezüglich der im Vorstehenden der Formel des Quercitrins zu Grunde gelegten Zuckermengen muss ich jedoch einen Umstand hervorheben, welcher etwas Auffälliges hat und dessen nähere Deutung ich einer späteren Bestätigung anheimgebe.

Das zu meinen Versuchen dienende Quercitrin, über dessen Echtheit und Reinheit gewiss nach allen Verhältnissen und Analysen kein Zweifel sein kann, welches ich zudem in Mengen zur Verfügung hatte, die eine mehrfache Wiederholung der Versuche erlaubten, enthielt nicht jene Quantität Zucker, wie sie Rigaud fand und wie ich sie einmal bei einem Präparat aus *Capparis sp.* auch erhalten hatte, sondern etwa um ein Drittel weniger.

Die nach der Methode von Fehling ausgeführten Bestimmungen ergaben:

*I.	0·3223 Gr.	Quercitrin gab	0·0947 Gr.	Zucker	= 29·39 Procent.
*II.	0·3195 „	„	0·0858 „	„	= 26·87 „
*III.	0·3371 „	„	0·0906 „	„	= 26·89 „
*IV.	0·2990 „	„	0·0812 „	„	= 27·18 „
V.	0·3460 „	„	0·0998 „	„	= 28·84 „
VI.	0·2714 „	„	0·0762 „	„	= 28·06 „

Auf die Formel des Quercetins ist das natürlich ohne Einfluss, allein die des Quercitrins musste sich diesen Gehalten nach wesentlich ändern. Offenbar muss sie niedriger werden. Sucht man sie mit den Analysen zu vereinbaren, so führen sie zu $C_{58}\ H_{30}\ O_{34}$. Man hat dann für die wasserfreien und wasserhaltigen Substanzen:

$C_{58}\ H_{30}\ O_{34}$	Mittel aller Analysen (Rigaud, Stein, Pfaundler)
C 53·53	53·58
H 4·61	5·03

$C_{58}\ H_{30}\ O_{34} + aq.$	Mittel aller Analysen (Bolley, Hlasiwetz)
C 52·80	52·49
H 4·70	4·99

$C_{58}\ H_{30}\ O_{34} + 4\ aq.$	Mittel aller Analysen (Bornträger, Stein, Rochleder, Hlasiwetz)
C 50·72	50·56
H 4·95	5·50

Die Formel $C_{58}\ H_{30}\ O_{34}$ verlangt ferner 27·6 Procent Zucker ($C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$).

Gefunden ist im Mittel von 6 Versuchen 27·87 Procent Zucker.

Nun hat Rigaud als Formel des Quercitrinzuckers $C_{12}H_{15}O_{15}$ gefunden[1]). Hieraus würde folgen:

$$\underbrace{C_{58}H_{30}O_{34}}_{\text{Quercitrin}} + HO = \underbrace{C_{12}H_{15}O_{15}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{46}H_{16}O_{20}}_{\text{Quercetin}}$$

Die nächste Erklärung, die man für diese so verschiedenen Zuckermengen zu geben versucht sein wird, ist gewiss, dass das Quercetin dem Einflusse der Säuren nicht ganz widersteht und vielleicht von denselben ein Theil Phloroglucin freigemacht wird, welches, wie ich früher mitgetheilt habe, eine Kupferlösung so reducirt wie Traubenzucker. Allein directe Versuche bestätigen diese Vermuthung keineswegs. Ich habe Quercetin Tage lang mit viel concentrirterer Säure gekocht, als zur Spaltung des Quercitrins nothwendig ist, und keine Reductionserscheinungen mit der neutralisirten Flüssigkeit erhalten können. Eben so wenig zeigten sich die Zuckermengen des Quercitrins wesentlich vermehrt, als es doppelt so lang wie zuvor mit verdünnter Säure im Sieden erhalten worden war. Selbst als Quercetin, mit mässig starker Essigsäure übergossen, die Flüssigkeit mit Salzsäuregas gesättigt und das Ganze in einer zusammengeschmolzenen Röhre längere Zeit einer Temperatur von 120° ausgesetzt wurde, war kaum eine Spur zersetzt worden, nur hatte sich das anfangs aus mikroskopischen lichtgelben Krystallen bestehende Präparat in glänzende dunklere, mit freiem Auge unterscheidbare Nadeln verwandelt, offenbar nur der Übergang der wasserhaltigen in die wasserfreie Substanz.

Es scheint also wirklich, dass es Quercitrine gibt, welche wechselnde Mengen Zucker enthalten.

Ich werde in dieser Ansicht bestärkt durch die folgende Mittheilung, die mir Professor Rochleder über ein Präparat machte, das aus Kastanienblättern gewonnen war.

„In den Kastanienblättern habe ich vor drei Jahren eine schön „gelbe, in Körnern, wie Mohnsamen, nur etwas kleiner krystallisirte „Verbindung gefunden, die mit Sorgfalt von Kavalier analysirt „wurde."

„Ich spaltete sie mit Salzsäure. Das Spaltungsproduct war „Quercetin. 0·3882 Gr. Substanz gaben 384·9 CC. Flüssigkeit,

[1]) Annal. d. Ch. 90, 296.

„von der 44 CC. 0·025 Gr. Zucker enthielten. Das ist 56·3 Procent.
„Daraus ergab sich für die Verbindung, die ich Queräscitrin nannte,
„folgende Zusammensetzung:

	berechnet	Kavalier	
C 82	52·45	52·36	52·54
H 46	4·90	5·01	5·09
O 50	42·65		

„Das gewonnene Quercetin enthielt:

$C_{46}H_{16}O_{20} + 2aq.$		Kavalier
C 46	58·72	58·66
H 18	3·83	3·93
O 22	37·45	

$$C_{82}H_{46}O_{50} = \underbrace{C_{46}H_{16}O_{20}}_{\text{Quercetin}} + 3(C_{12}H_{12}O_{12}) - 6\,HO$$

Die Formel $C_{82}H_{46}O_{50}$ würde 57·5 Procent Zucker verlangen. Gefunden 56·3.

Damit hätten wir eine dritte Art Quercitrin von grösserem Zuckergehalte als die beiden anderen.

Dass ein solcher Fall vereinzelt stehen sollte, ist nicht wahrscheinlich; er erinnert an das Verhältniss von Caïncin zu Saponin (Rochleder) und an die natürlichen Fette mit ihren wechselnden Gehalten an festen und flüssigen Fettsäuren; er zeigt auch neuerdings, wie die qualitativen und quantitativen Zuckerbestimmungen bei den Untersuchungen der Glukoside die grösste Berücksichtigung verdienen.

VIII.

Es ist demnach — hebt man aus der vorstehenden Untersuchung die wichtigsten Punkte kurz hervor — das Quercitrin ein dem Phloridzin in gewisser Hinsicht ähnlicher Körper. Es enthält zwei Zuckerarten wie dieses, Traubenzucker (oder den höchst ähnlichen Quercitrinzucker) und Phloroglucin; der dritte Bestandtheil ist wie beim Phloridzin eine, wenngleich ohne Vergleich schwächere und unbeständigere Säure.

Das Phloroglucin gewinnt durch dieses Wiederauffinden etwas an Bedeutung, denn nachgerade findet man es schon in wenigstens neun sehr verbreiteten Pflanzen; in einigen (Äpfel-, Birnen-, Pflaumen-, Kirschbaum) als Phloridzin, in anderen (Färbereiche, Kapern, Raute, Gelbbeeren, Kastanien etc.) als Quercitrin. Die Säure des

Quercitrins gehört wahrscheinlich mit der Ellagsäure in eine homologe Reihe, während sie sich vom Äsculetin um $-C_2$ unterscheidet.

Diese Säure als zweibasisch genommen, gestalten sich die Formeln des Quercitrins, Quercetins und eines intermediären Körpers (*A*) nach Analogie zusammengesetzter neutraler oder saurer Äther (oder Fette), in welchen die abscheidbaren Zuckerarten die Rolle der Alkohole übernommen haben.

Das Vorkommen und die Eigenschaften des Quercitrins und seiner Spaltungsproducte, namentlich der Quercetinsäure, lassen ungezwungen noch einige pflanzenphysiologische Andeutungen für das Capitel der Blüthen- und Blätterfarbestoffe zu, welche, bei der Dürftigkeit unserer Kenntnisse in demselben, vielleicht nicht fruchtlos hier einen Platz finden mögen.

Als Blüthenfarbestoff ist das Quercitrin nunmehr in einigen Fällen nachgewiesen (*Ruta, Capparis, Aesculus hipp.* etc.).

Die Blüthen von *Ruta, Reseda* etc. sind gelb, die der Kastanien weiss mit gelben Adern. Roehleder hat darauf aufmerksam gemacht, dass die gelben Makel, welche die letzteren in gewissen Entwickelungsperioden erhalten, dem Quercitrin zuzuschreiben sein müssen [1]). Die gelben Zeichnungen der Kastanienblüthen gehen aber, wie man weiss, später zum Theil in rothe über; eine Species von Kastanien ist sogar durch fast rosenrothe Blüthen ausgezeichnet und es ist wohl nicht sehr gewagt, zu behaupten, dass diese Färbung nur von der Quercetinsäure herrührt, die unter dem Einflusse von Alkalien und Sauerstoff dieselbe in ausgezeichnetster Weise liefert. (Dieselben Farbenübergänge von Weiss in Gelb und Roth finden sich bekanntlich noch überaus häufig, so bei *Narcissus*, den Blüthen der Prunus-Arten u. v. a.)

Es wird also in bestimmten Wachsthumsphasen in Blüthen, in denen sich ein Körper wie Quercitrin oder Quercetin findet (und wahrscheinlich ist deren Verbreitung grösser als man glaubt), sich derselbe ähnlich zersetzen können, wie man das künstlich thun kann, und es genügt dann eine Spur Quercetinsäure zum Beispiel, um ein lebhaftes Gefärbtsein der Blüthen zu bewerkstelligen.

Ich habe durch einen Versuch gefunden, dass ein Milligr. Quercetinsäure genügt, um eine Wassermenge von 10 Litres, die mit

[1]) Berichte der k. Akademie in Wien. Bd. XXXIII.

etwas Alkali versetzt war, noch deutlich und schön rosenroth zu färben. Allein gerade Quercetin und Quercetinsäure können noch eine Reihe der mannigfaltigsten Farben hervorbringen.

Quercetinlösungen werden durch äusserst kleine Mengen von Eisenoxydlösungen intensiv und schön grün gefärbt.

Löst man zum andern auf einem Uhrglase, das man auf eine weisse Fläche gesetzt hat, eine Spur Quercetinsäure in Wasser und bringt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen höchst verdünnter neutraler Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich prächtig blau. Sind die Lösungen concentrirter, so ist die Farbe dunkel, fast schwarzblau.

Nehmen wir nun für einen Augenblick an, eine Pflanze, die viele Spielarten zu geben im Stande ist, wie die Hyacinthe, Dahlie, Tulpe etc., die man in weissen, gelben, rothen, blauen und violeten Varietäten ziehen kann, enthielte Quercitrin, so könnte man sehr einfach, welches auch die Geheimnisse der verschiedenen Zellenfunctionen sein mögen, alle diese Farben, selbst die grünen der Blätter mit einbegriffen, aus diesem einzigen Farbstoff ableiten, wenn man nur zugibt, dass Spaltungen dieses Körpers in der Pflanze möglich sind und dass irgend ein Alkali — vielleicht das Ammoniak der Luft und des Bodens — so wie der nie fehlende Eisengehalt des Pflanzensaftes dabei mitwirken können.

Es färbt dann:

Quercitrin oder Quercetin . . . . . gelb,
„ bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff . . . braun,
„ „ „ „ Eisenoxyd . . . . . grün,
Quercetinsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd . . . . . blau,
„ „ „ „ Alkalien und Sauerstoff . roth,
Phlosoglucin „ „ „ Eisenoxyd . . . . . violet

und endlich wäre die Combination von blau und roth, die aus der Quercetinsäure herzustellen ist, ebenfalls eine Quelle des Violet.

Ist an dieser Vermuthung etwas Wahres, dann kann man aber auch, da zu solchen Färbungen Spuren dieser Substanzen hinreichen, da ferner die Ursachen der Färbung Zersetzungsproducte solcher Körper mit allen ihren Übergangsproducten wären, die vielleicht weit davon entfernt sind, in chemischer Beziehung als Species gelten zu können, schliessen, wie zweifelhaft der Erfolg sein wird, wenn man solche Farbstoffe für die Untersuchung in genügender Menge, und,

was die Hauptsache ist, in einer chemisch genau bestimmbaren Form abscheiden wollte.

Man hat sich vielfach bemüht, den grünen Blätterfarbstoff zu isoliren, um seine Natur zu erkennen. Trotz aller Versuche sind wir über denselben noch nicht aufgeklärt worden. Wäre das Chlorophyll ein Körper mit allen Merkmalen einer chemischen Individualität, man hätte es gewiss schon rein erhalten. Das aber ist es wahrscheinlich nicht.

Vermuthlich ist es eine aus einer farblosen oder schwach gefärbten Verbindung hervorgegangene (vielleicht durch Eisen) gefärbte Masse, die man erst aus dieser Verbindung auslösen müsste, um den ursprünglichen Farbstoff zu erhalten [1]).

Es ist bemerkenswerth, dass unter den so zahlreichen näher gekannten organischen, namentlich krystallisirten Verbindungen keine einzige existirt, die intensiv grün gefärbt wäre und für sich einen grünen Farbstoff darstellte.

Aber die Möglichkeit einer höchst ausgiebigen Färbung durch äusserst kleine Mengen von Substanz leuchtet ein, wenn man sich die Reaction von Substanzen, wie etwa Quercetin, Gallussäure, Salicylsäure etc., vergegenwärtigt.

---

[1]) Es ist auch schon mehrfach von ungefärbten Chromogenen der Blätter die Rede gewesen (Clamor Marquart, Hope u. A.).

Nach Verdeil ist das Chlorophyll eisenhaltig. Man erinnere sich auch der Entfärbungserscheinungen bei grünen und blauen Farbestoffen dieser Art (z. B. des Cyanins von Fremy und Cloëz), die reducirende Agentien (schweflige Säure, phosphorige Säure, Alkohol etc.) hervorbringen können, während die entfärbten Substanzen durch den Sauerstoff der Luft wieder gefärbt werden. Der Träger dieser Reaction wird wohl nur das Eisenoxyd sein.